

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

대한민국 특허청

KOREAN INTELLECTUAL  
PROPERTY OFFICE

J1002 U.S. PRO  
09/960432



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto  
is a true copy from the records of the Korean Intellectual  
Property Office.

출원번호 :  
Application Number

특허출원 2001년 제 33085 호  
PATENT-2001-0033085

출원년월일 :  
Date of Application

2001년 06월 13일  
JUN 13, 2001

출원인 :  
Applicant(s)

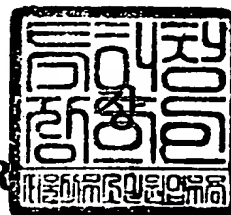
차근식  
CHA, Kun Sik



2001      08      09  
년      월      일

특      허      청

COMMISSIONER



## 【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2001.06.13
【발명의 명칭】	다공성 고분자 기준전극막 및 이를 포함하는 기준 전극
【발명의 영문명칭】	A porous polymer reference electrode membrane and reference electrode therewith
【출원인】	
【성명】	차근식
【출원인코드】	4-1998-026172-1
【대리인】	
【성명】	이원희
【대리인코드】	9-1998-000385-9
【포괄위임등록번호】	1999-001084-8
【대리인】	
【성명】	한인열
【대리인코드】	9-1998-000618-1
【포괄위임등록번호】	2001-033963-9
【발명자】	
【성명의 국문표기】	최용석
【성명의 영문표기】	CHOI, YONG SUK
【주민등록번호】	730315-1037829
【우편번호】	120-121
【주소】	서울특별시 서대문구 남가좌1동 289-3
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이효린
【성명의 영문표기】	LEE, HYO LIN
【주민등록번호】	781003-2552115
【우편번호】	427-070
【주소】	경기도 과천시 주암동 449번지
【국적】	KR

**【발명자】**

**【성명의 국문표기】** 오성희  
**【성명의 영문표기】** OH, SEONG HEE  
**【주민등록번호】** 790501-2025211  
**【우편번호】** 136-042  
**【주소】** 서울특별시 성북구 삼선동2가 212-49호  
**【국적】** KR

**【발명자】**

**【성명의 국문표기】** 신재호  
**【성명의 영문표기】** SHIN, JAE HO  
**【주민등록번호】** 710628-1167411  
**【우편번호】** 139-054  
**【주소】** 서울특별시 노원구 월계4동 376-4  
**【국적】** KR

**【발명자】**

**【성명의 국문표기】** 남학현  
**【성명의 영문표기】** NAM, HAKHYUN  
**【주민등록번호】** 590907-1055113  
**【우편번호】** 142-063  
**【주소】** 서울특별시 강북구 번3동 133-1 한양아파트 101동 206호  
**【국적】** KR

**【발명자】**

**【성명의 국문표기】** 차근식  
**【성명의 영문표기】** CHA, GEUN SIG  
**【주민등록번호】** 540307-1041416  
**【우편번호】** 110-012  
**【주소】** 서울특별시 종로구 평창동 170 (10통 9반) 금강파크빌리지 5-305  
**【국적】** KR

**【심사청구】**

청구

**【취지】**

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인  
 이원희 (인) 대리인  
 한인열 (인)

**【수수료】**

**【기본출원료】** 20 면 29,000 원

**【가산출원료】** 29 면 29,000 원

**【우선권주장료】** 0 건 0 원

**【심사청구료】** 18 항 685,000 원

**【합계】** 743,000 원

**【감면사유】** 개인 (70%감면)

**【감면후 수수료】** 222,900 원

**【첨부서류】** 1. 요약서·명세서(도면)\_1통

**【요약서】****【요약】**

본 발명은 다공성 고분자 및 친유성 고분자를 포함하는 다공성 고분자 기준 전극막에 관한 것으로, 선택적으로 접착력 증진물질을 추가로 포함할 수 있으며, 상기 다공성 고분자 기준전극막을 구비한 기준전극은 활성화 시간이 단축되어 측정 시간이 단축되고, 우수한 접착력으로 기준전극의 보관수명 및 사용수명이 연장되고, 재현성과 수율이 보다 뛰어나며, 본 발명의 고체상 기준전극과 하나 이상의 이온 선택성 막 전극을 작동전극으로 이루어지는 소형화된 다중 전위차 측정기를 제조할 수 있어 임상분석, 환경분석, 식품분석, 및 공업시료분석 등의 여러 분야에 유용하게 사용될 수 있다.

**【대표도】**

도 3.

**【색인어】**

기준전극막, 기준전극, 이온선택성막, 전위차측정기

**【명세서】****【발명의 명칭】**

다공성 고분자 기준전극막 및 이를 포함하는 기준전극 {A porous polymer reference electrode membrane and reference electrode therewith}

**【도면의 간단한 설명】**

도 1은 염다리가 형성된 종래의 오라이온 이중계면 슬리브형 (Orion double junction sleeve-type)으로서 기준전극의 단면도이고,

도 2a는 본 발명의 다공성 고분자 기준전극막을 포함하는 재래식 기준전극의 단면도이고,

도 2b는 본 발명의 다공성 고분자 기준전극막을 포함하는 고체상 기준전극의 단면도이고,

도 3은 본 발명의 다공성 고분자 기준전극막을 포함하는 고체상 기준전극 및 하나 이상의 이온 선택성 막 전극을 작동전극으로 이루어진 다중 전위차 측정기에 사용되는 전극계이고,

도 4a는 전위차를 측정하기 위한 전극계로서, 본 발명의 다공성 고분자 기준전극막을 포함하는 재래식 기준전극을 작동전극으로 사용하고, 염다리가 형성된 종래의 오라이온 이중계면 슬리브형 기준전극으로 사용하였을 때, 본 발명의 다공성 고분자 기준전극막을 포함하는 재래식 기준전극의 각 이온에 대한 안정성을 나타낸 그래프이고,

도 4b는 도 4a의 동일한 전극계로 실시될 때, 본 발명의 다공성 고분자 기준전극막을 포함하는 재래식 기준전극의 수소 이온에 대한 감응 그래프이며,

도 5a는 도 4a의 동일한 전극계로 실시될 때, 본 발명의 다공성 고분자 기준전극막을 포함하는 재래식 기준전극의 시간에 따른 안정성으로 157 일이 경과된 후에 각 이온에 대한 안정성을 나타낸 그래프이고,

도 5b는 도 4a의 동일한 전극계로 실시될 때, 본 발명의 다공성 고분자 기준전극막을 포함하는 재래식 기준전극의 시간에 따른 안정성으로 157 일이 경과된 후에 수소 이온에 대한 안정성을 나타낸 그래프이며,

도 6a는 전위차를 측정하기 위한 전극계로서, 본 발명의 다공성 고분자 기준전극막을 포함하는 고체상 기준전극을 작동전극으로 사용하고, 염다리가 형성된 종래의 오라이온 이중계면 슬리브형 기준전극으로 사용하였을 때, 본 발명의 다공성 고분자 기준전극막을 포함하는 고체상 기준전극의 활성화 시간을 나타낸 그래프이고,

도 6b는 도 6a의 동일한 전극계로 실시될 때, 본 발명의 다공성 고분자 기준전극막을 포함하는 고체상 기준전극의 장시간 동안의 안정성을 나타낸 그래프이고,

도 7a는 도 6a의 동일한 전극계로 실시될 때, 본 발명의 다공성 고분자 기준전극막을 포함하는 고체상 기준전극의 각 이온에 대한 안정성을 나타낸 그래프이고,



도 7b는 도 6a의 동일한 전극계로 실시될 때, 본 발명의 다공성 고분자 기준전극막을 포함하는 고체상 기준전극의 수소 이온에 대한 안정성을 나타낸 그래프이고,

도 8은 도 6a의 동일한 전극계로 실시될 때, 본 발명의 다공성 고분자 기준전극막을 포함하는 고체상 기준전극의 각 검정용액 (control sample)과 혈청 (serum), 전혈 (whole blood)에 대한 안정성을 나타낸 그래프이고,

도 9a는 본 발명의 다공성 고분자 기준전극막을 포함하는 고체상 기준전극 또는 염다리가 형성된 종래의 오라이온 이중계면 슬리브형 기준전극을 기준전극으로 장착할 때, 나트륨 이온 선택성 전극을 작동전극으로 구성한 전위차 측정기로 나트륨 이온을 측정한 결과를 나타낸 그래프이며,

도 9b는 본 발명의 다공성 고분자 기준전극막을 포함하는 고체상 기준전극 또는 염다리가 형성된 종래의 오라이온 이중계면 슬리브형 기준전극을 기준전극으로 장착할 때, 나트륨 이온 선택성 전극을 작동전극으로 구성한 전위차 측정기로 나트륨 이온을 측정하여 얻은 검정곡선을 나타낸 그래프이고,

—— A : 본 발명의 다공성 고분자 기준전극막을 포함한 고체상 기준전극

-----B : 염다리가 형성된 종래의 오라이온 이중계면 슬리브형 기준전극

도 10a는 본 발명의 다공성 고분자 기준전극막을 포함하는 고체상 기준전극 또는 염다리가 형성된 종래의 오라이온 이중계면 슬리브형 기준전극을 기준전극으로 장착할 때, 칼륨 이온 선택성 전극을 작동전극으로 구성한 전위차 측정기로 칼륨 이온을 측정한 결과를 나타낸 그래프이며,

도 10b는 본 발명의 다공성 고분자 기준전극막을 포함하는 고체상 기준전극 또는 염다리가 형성된 종래의 오라이온 이중계면 슬리브형 기준전극을 기준전극으로 장착할 때, 칼륨 이온 선택성 전극을 작동전극으로 구성한 전위차 측정기로 칼륨 이온을 측정하여 얻은 점정곡선을 나타낸 그래프이고,

—— A : 본 발명의 다공성 고분자 기준전극막을 포함한 고체상 기준전극

-----B : 염다리가 형성된 종래의 오라이온 이중계면 슬리브형 기준전극

도 11a는 본 발명의 다공성 고분자 기준전극막을 포함하는 고체상 기준전극 또는 염다리가 형성된 종래의 오라이온 이중계면 슬리브형 기준전극을 기준전극으로 장착할 때, 칼슘 이온 선택성 전극을 작동전극으로 구성한 전위차 측정기로 칼슘 이온을 측정한 결과를 나타낸 그래프이며,

도 11b는 본 발명의 다공성 고분자 기준전극막을 포함하는 고체상 기준전극 또는 염다리가 형성된 종래의 오라이온 이중계면 슬리브형 기준전극을 기준전극으로 장착할 때, 칼슘 이온 선택성 전극을 작동전극으로 구성한 전위차 측정기로 칼슘 이온을 측정하여 얻은 점정곡선을 나타낸 그래프이고,

—— A : 본 발명의 다공성 고분자 기준전극막을 포함한 고체상 기준전극

-----B : 염다리가 형성된 종래의 오라이온 이중계면 슬리브형 기준전극

도 12a는 본 발명의 다공성 고분자 기준전극막을 포함하는 고체상 기준전극 또는 염다리가 형성된 종래의 오라이온 이중계면 슬리브형 기준전극을 기준전극으로 장착할 때, 염화 이온 선택성 전극을 작동전극으로 구성한 전위차 측정기로 염화 이온을 측정한 결과를 나타낸 그래프이며,

도 12b는 본 발명의 다공성 고분자 기준전극막을 포함하는 고체상 기준전극 또는 염다리가 형성된 종래의 오라이온 이중계면 슬리브형 기준전극을 기준전극으로 장착할 때, 염화 이온 선택성 전극을 작동전극으로 구성한 전위차 측정기로 염화 이온을 측정하여 얻은 검정곡선을 나타낸 그래프이고,

—— A : 본 발명의 다공성 고분자 기준전극막을 포함한 고체상 기준전극

----- B : 염다리가 형성된 종래의 오라이온 이중계면 슬리브형 기준전극

도 13은 본 발명의 다공성 고분자 기준전극막을 포함하는 고체상 기준전극 또는 염다리가 형성된 종래의 오라이온 이중계면 슬리브형 기준전극을 기준전극으로 장착할 때, 수소 이온 선택성 전극을 작동전극으로 구성한 전위차 측정기로 수소 이온을 측정하여 얻은 검정곡선을 나타낸 그래프이며,

—— A : 본 발명의 다공성 고분자 기준전극막을 포함한 고체상 기준전극

----- B : 염다리가 형성된 종래의 오라이온 이중계면 슬리브형 기준전극

도 14a는 본 발명의 다공성 고분자 기준전극막을 포함하고 고분자 기판에 형성된 고체상 기준전극 또는 염다리가 형성된 종래의 오라이온 이중계면 슬리브형 기준전극을 기준전극으로 장착할 때, 나트륨 이온 선택성 전극을 작동전극으로 구성한 전위차 측정기로 나트륨 이온을 측정한 결과를 나타낸 그래프이고,

도 14b는 본 발명의 다공성 고분자 기준전극막을 포함하고 고분자 기판에 형성된 고체상 기준전극 또는 염다리가 형성된 종래의 오라이온 이중계면 슬리브형 기준전극을 기준전극으로 장착할 때, 나트륨 이온 선택성 전극을 작동전극으로

로 구성된 전위차 측정기로 나트륨 이온을 측정하여 얻은 검정곡선을 나타낸 그래프이며,

—— A : 본 발명의 다공성 고분자 기준전극막을 포함한 고체상 기준전극

-----B : 염다리가 형성된 종래의 오라이온 이중계면 슬리브형 기준전극

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

1 : 염다리가 형성된 종래의 오라이온 이중계면 슬리브형 기준전극

2 : 내부기준전극

3, 4 : 내부기준용액

5 : 세라믹 프리트

6 : 슬리브

7 : 다공성 고분자 기준전극막을 포함하는 재래식 기준전극

8 : 재래식 기준전극내 내부기준용액

9 : 다공성 고분자 기준전극막

10 : 절연필름층

11 : 기판

12 : 전극물질 (Ag/AgCl)

13 : 내부 기준 전해질 수화겔층

14 : 다공성 고분자 기준전극막을 포함하는 고체상 기준전극

20 : 나트륨이온선택성 전극막

21 : 칼륨이온선택성 전극막

22 : 칼슘이온선택성 전극막

23 : 염화이온선택성 전극막

24 : 수소이온선택성 전극막

**【발명의 상세한 설명】**

**【발명의 목적】**

**【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<56>        본 발명은 다공성 고분자 및 친유성 고분자를 포함하고, 선택적으로 접촉력 증진물질을 추가로 포함할 수 있는 다공성 고분자 기준전극막에 관한 것이다.

본 발명은 또한 상기 다공성 고분자 기준전극막을 포함하는 재래식 기준전극 및 고체상 기준전극에 관한 것이다.

<57>        임상분석, 환경분석, 식품분석, 공업분석 분야에서 액체 시료 중에 있는 전해질 및 기타 물질을 측정하기 위해 기준전극이 사용되는 전기화학적 방법으로 예를들어, 전위차법 (potentiometry), 전류법 (voltammetry), 전하량법 (coulometry)이 널리 이용되고 있다. 그러나 이와 같은 전기화학적 방법으로 시료를 분석하는데 있어서는 시료 채취 후 이동 중에 시료가 오염되거나 측정 시간이 지연되어 시료가 변질되는 문제점이 있으며, 이러한 오차 발생의 문제를 해결

하기 위해서는 측정의 현장 현시성 (point-of-care)이 이루어져야 한다. 더욱이 혈액과 같은 임상 시료를 다루는 의료용 분석기의 경우에는 상기와 같은 1 차적인 문제뿐만 아니라 환자의 충격을 최소화하기 위해 극소량의 혈액만을 채취 할 필요가 있으며, 검사의 보편화를 위해서 분석 기기의 가격을 낮출 필요가 있다. 이와 같은 조건을 모두 만족시키기 위해서는 측정 장비의 소형화, 및 저렴화가 이루어져야 한다.

<58>       상기와 같은 기준전극이 사용되는 전위차법, 전류법 및 전하량법의 전기화학적 방법에 의한 분석 기기를 소형화하기 위해서는 무엇보다도 전극계의 소형화가 선행되어야 하며 이것이 전체 측정기 소형화의 가장 핵심이 되는 부분이다. 전극계는 보통 기준전극과 작동전극으로 구성되는데 전극계의 구성 요소 중 작동전극의 소형화에 대한 연구는 비교적 활발히 진행되어 이미 실현성을 갖추어 다양한 구조의 작동 전극이 개발되고 있다. 반면 기준전극의 소형화에 대한 연구는 상대적으로 부진하여, 기준전극의 크기가 전기화학적 방법에 의한 분석 기기의 소형화에 큰 장애 요인이 되고 있다.

<59>       상기 전기화학적 방법 중 전위차법 분석기기는 시료 중 측정하고자 하는 물질에 대해 민감하게 감응하는 작동전극과, 그 물질에 대해 감응하지 않고 일정한 전위를 유지하는 기준전극의 2 전극계로 구성되어 있다. 이때 작동전극은 절대 전위 값을 측정할 수 없으며, 항상 일정한 전위를 나타내는 기준전극에 대한 상대 값, 즉 전위차만 측정할 수 있다.

<60> 따라서, 이와 같이 기준전극은 주변 환경에 관계없이 전위가 일정하게 유지되어야 하고 순간 전류가 흐른 후에는 곧 최초의 평형 전위로 회복되어야 한다. 또한 은/염화은 ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ )과 같은 난용성 금속염계에서는 기준전극이 전해질에 용해되지 않아야 하고, 측정의 현장 현시성을 제공하기 위해서는 전극의 활성화 시간이 짧아야 하고, 신뢰성 있는 결과를 얻기 위해서는 재현성이 뛰어나야 한다.

<61> 현시점까지 기준전극이 사용되는 전위차법, 전류법 및 전하량법의 전기화학적 방법으로 적합한 평면형 소형 고체상 기준전극을 개발하기 위한 노력으로써, 스크린 프린팅 (screen printing) 법으로 코팅된 은/염화은 층 위에 염화 칼륨이 녹아 있는 낮은 녹는점을 갖는 유리반죽 (glass paste) 층 또는 열경화성 실리콘 고분자 반죽 (silicone polymer paste) 층을 올리고 그 위에 방수 효과를 가진 고분자 절연 반죽 (polymer insulating paste)을 올려 제작한 기준전극이 보고된 바 있다. (Cranny, A. W. J.; Atkinson, J. K. *Meas. Sci. Technol.* 1998, 9, 1557-1565.) 고분자 절연 반죽을 올릴 때에는 염화 칼륨이 녹아 있는 반죽 층이 수용액에 노출되어 있도록 절연반죽 층 내에 작은 수화 구멍을 형성해야 한다. 그러나 상기 기준전극은 작동 및 보관상의 전극 수명은 긴 반면 활성화 시간이 1 시간 이상으로 길고 전위가 불안정한 단점이 있다.

<62> 다른 형태의 고체상 기준전극의 예로서 양이온 선택성 전극과 음이온 선택성 전극을 사용하여 전위차를 상쇄하는 방법이 보고된 바 있다. (Nagy, K; Eine,

K; Syverud, K; Aune, O. *J. Electrochem. Soc.* 1997, 144, L1-L2.) 상기 기준 전극의 구성에 있어서 양이온 선택성 막은 지지체, 가소제, 친유성 양이온 첨가제, 양이온 교환막 등으로 이루어져 있고, 음이온 선택성 막은 지지체, 가소제, 친유성 음이온, 음이온 교환막으로 이루어져 있다.

<63>      상기 기준전극은 활성화 시간이 길고, 양이온 선택성 막의 양이온에 대한 감응크기와 음이온 선택성 막의 음이온에 대한 감응크기를 상쇄하는 방법을 사용하기 때문에 각 양이온 선택성 전극과 음이온 선택성 전극 모두 활성화 될 때 사용 가능하고, 전하수가 같은 각 양이온, 음이온의 감응에 대해서는 상쇄 할 수 있지만, 전하수가 다른 이온종과 혼합 이온종에 대해서는 각 이온선택성 막전극의 감응성의 차이로 인해 전위차가 생기게 되면 기준전극으로서 성능을 다하지 못하게 된다.

<64>      또 다른 소형 고체상 기준전극의 예로서 양이온 교환막인 나피온 (nafion) 또는 폴리우레탄 (polyurethane)등의 고분자를 이용하여 네모파 산화 전극 벗김 전압-전류법 (square wave anodic stripping voltammetry) 장치에 사용되는 초소형 전극 (ultramicroelectrode)을 개발하였다. (Melissa A. Nolan; Sandie H. Tan; Samuel P. Kounaves. *Anal. Chem.* 1997, 69, 1244-1247.)

<65>      상기 기준전극은 은/염화은 전극을 염화나트륨 (NaCl)/폴리(비닐 클로라이드) (poly(vinyl chloride)) 용액에 담귀 코팅하여 염을 고정시킨 후 나피온 또는 폴리우레탄을 코팅하여 초소형 기준전극을 제작하였다. 상기 제작된 네모파 산화 전극 벗김 전압-전류법에서는 시료 내에 염화 이온이 존재하면 금속 이온과



착물을 형성하기 때문에 염화 이온의 유입을 막는 것이 중요하다. 이에 상기 기준전극에 도입된 나피온은 양이온 교환막으로 작용하여 전극 내부에 고정된 염화 이온이 시료에 유입되는 것을 막아주는 역할을 한다. 그러나 상기 기준전극의 양이온 교환막이 나피온의 경우 접착력이 떨어지고, 활성화 시간이 길며, 잡음이 크고, 이온에 대한 감응이 크기 때문에 전위차 측정 장치에는 도입하기 어려운 문제점이 있다.

<66>      또 다른 소형 고체상 기준전극으로 과염소산 (perchlorate) 및 플루오르화 이온 선택성 전기장 효과 트랜지스터 (ion selective field effect transistor) 를 기반으로 하는 기준 전기장 효과 트랜지스터 (reference field effect transistor)가 보고된 바 있다. (Potter W.; Dumschat, C.; Cammann K. *Anal. Chem.* 1995, 67, 4586-4588) 그러나 과염소산 이온 선택성 전기장 효과 트랜지스터를 기반으로 한 기준 전기장 효과 트랜지스터는 전극의 소형화가 쉬운 반면, 고농도의 전해질에 대해서 감응을 보이며 기준 전기장 효과 트랜지스터 자체의 높은 저항 때문에 전압-전류법 측정에는 사용할 수 없다는 단점을 가지고 있다. 또한 이온 선택성 전기장 효과 트랜지스터 자체의 불안정성 때문에 이온 선택성 전기장 효과 트랜지스터의 기준전극인 기준 전기장 효과 트랜지스터는 전위 흐름 현상이 필연적으로 발생하게 된다.

<67>      또한 내부 전해질인 플루오르화 칼슘과의 확산 효과를 줄일 수 있는 고분자 막을 가지는 플루오르화 이온 선택성 전기장 효과 트랜지스터를 기반으로 하는 기준 전기장 효과 트랜지스터의 경우에도 시료 속의 플루오르화 이온과 칼슘 이

온의 농도에 의해서 영향을 받으며, 플루오르화 칼슘 용액의 낮은 용해도로 인한 내부 전해질과 시료사이 계면에서의 접촉 전위만으로도 기준 전기장 효과 트랜지스터가 영향을 받는 단점이 있다.

<68> 이에 본 발명자들은 상기와 같은 문제점들을 해결하기 위하여 노력하던 중, 다공성 고분자 및 친유성 고분자를 포함하고 선택적으로 접착력 증진물질을 더욱 포함할 수 있는 다공성 고분자 기준전극막을 제작하였고, 상기 제작된 다공성 고분자 기준전극막은 자체의 다공성 때문에 활성화 시간이 단축되고, 기준전극막 자체의 뛰어난 접착력으로 인해 재현성과 수율이 뛰어나 더욱 신뢰성이 있으며, 혼합 이온종과 단백질을 포함하는 검정용액, 혈청 및 전혈 등에 대해 안정한 전위를 유지하며, 본 발명에 의한 다공성 고분자 기준전극막을 포함하는 고체상 기준전극이 구비된 소형화된 다중 전위차 측정기를 구현함으로써 본 발명을 완성하였다.

#### 【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<69> 본 발명의 목적은 다공성 고분자 및 친유성 고분자를 포함하고 선택적으로 접착력 증진물질을 추가로 포함할 수 있는 다공성 고분자 기준전극막을 제공하는 것이다.

<70> 본 발명의 다른 목적은 상기 다공성 고분자 기준전극막을 포함하는 재래식 기준전극 및 고체상 기준전극을 제공하는 것이다.

<71> 본 발명의 또 다른 목적은 상기 다공성 고분자 기준전극막을 포함하는 고체상 기준전극이 구비된 소형화된 다중 전위차 측정기를 제공하는 것이다.

**【발명의 구성 및 작용】**

<72> 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 다공성 고분자 및 친유성 고분자를 포함하고 선택적으로 접착력 증진물질을 추가로 포함할 수 있는 다공성 고분자 기준전극막을 제공한다.

<73> 본 발명은 다공성 고분자 및 친유성 고분자를 포함하고, 선택적으로 접착력 증진물질을 추가로 포함할 수 있는 다공성 고분자 기준전극막을 제공하는 것이다. 보다 상세하게는 본 발명에서 사용되는 다공성 고분자로는 셀룰로오스 아세테이트 (cellulose acetate), 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트 (cellulose acetate butylate), 셀룰로오스 트리아세테이트 (cellulose triacetate), 나이트로 셀룰로오스 (nitro cellulose)로 이루어진 군에서 하나 또는 그 이상 선택되는 것이 바람직하다.

<74> 또한, 친유성 고분자는 상기의 다공성 고분자와의 비율을 변화시킴으로써 다공성을 조절하고 접착력을 증진시킬 수 있으며, 이때 사용된 친유성 고분자는 실리콘 고무 (silicone rubber), 폴리(비닐 클로라이드) (poly(vinyl chloride)), 폴리우레탄 (polyurethane) 및 폴리(비닐 클로라이드) 카르복실레이티드 (poly(vinyl chloride carboxylated)) 또는 폴리(비닐 클로라이드) 비닐 아세테

이트 비닐 알코올(poly (vinyl chloride-co-vinyl acetate-co-vinyl alcohol))을 포함하는 코폴리머(copolymer)로 구성되는 군에서 하나 또는 그 이상이 선택되는 것이 바람직하다.

- <75> 또한, 다공성 고분자 및 친유성 고분자를 포함하는 기준전극막이 충분한 접착력을 가지지 못한 경우, 상기한 기준전극은 접착력을 더욱 증진시키기 위하여 통상적으로 사용되는 접착력 증진 물질로는 희석시킨 사염화규소 ( $\text{SiCl}_4$ ), 아미노프로필트리에톡시 실란 (aminopropyltriethoxy silane), N-[3-(트리메톡시실릴)프로필]에틸렌디아민 (N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine), N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시 실란 (N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxy silane), 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시 실란 (3-methacryloxypropyltrimethoxy silane), N-(2-(비닐벤질아미노)-에틸)-3-아미노프로필트리메톡시 실란 (N-(2-(vinylbenzylamino)-ethyl)-3-aminopropyltrimethoxy silane), 3-글리시드옥시프로필트리메톡시 실란 (3-glycidoxypropyltrimethoxy silane), 메틸트리메톡시 실란 (methyltrimethoxy silane) 및 페닐트리메톡시 실란 (phenyltrimethoxy silane)으로 구성된 반응성이 큰 규소 화합물 군에서 선택되는 것을 특징으로 하여 다공성 고분자 기준전극막이 형성된다.

- <76> 본 발명에서 사용되는 다공성 고분자 및 친유성 고분자의 함량은 다공성 고분자 5 ~ 70 중량 % 와 친유성 고분자 30 ~ 95 중량 % 이며 선택적으로 접착력 증진 물질을 상기 조성물에 대해 0.001 ~ 1.0 중량 % 만큼 추가로 포함할 수

있다. 바람직하기로는 다공성 고분자 10 ~ 50 중량 % 및 친유성 고분자 50 ~ 90 중량 %를 포함하고, 더욱 바람직하기로는 다공성 고분자 30 중량 % 및 친유성 고분자 70 중량 % 이다. 이때, 상기 다공성 고분자 5 중량 % 이하의 함량일 경우, 여러 이온종에 대한 감응을 보이는 이유로 바람직하지 못하고, 다공성 고분자 70 중량 %를 초과 할 경우 기준전극막이 형성되지 않거나, 전극의 수명이 단축되는 등의 이유로 바람직하지 못하다.

<77> 본 발명은 또한 상기 다공성 고분자 기준전극막을 포함하는 재래식 기준전극 및 고체상 기준전극을 제공한다.

<78> 도 1은 염다리가 형성된 종래의 오라이온 이중계면 슬리브형 기준전극으로서, 전극 몸체 (1)에 내부 기준전극(2)과 내부 기준 전해질 용액 (3,4), 세라믹 프릿 (ceramic frit)(5) 및 슬리브(sleeve)(6)로 형성된 기준전극의 단면도를 도시한 것이다.

<79> 반면에, 도 2a는 본 발명의 다공성 고분자 기준전극막을 포함하는 재래식 기준전극의 일예를 도시한 것으로서, 상기한 재래식 전극은 전극 몸체 (7); 이온 전도성물질인 은/염화은 내부 기준전극 (2); 기준전극용 내부 기준 전해질 용액 (8)이 기준전극 내부로 구성되고 다공성 고분자 기준전극막 (9)을 기준전극의 일단에 포함하는 재래식 기준전극을 제공한다.

<80> 상기 전극 몸체 (7)는 플라스틱류로 이루어진다.

<81> 또한, 상기 기준 전극용 내부 기준 용액 (8)은 이동도가 유사한 KCl, NaCl,

KNO<sub>3</sub> 및 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 등의 염을 증류수에 녹여 제조한 용액을 사용한다. 경우에 따라서는 내부 기준 용액이 서서히 흘러 나가게 함으로써 사용 수명을 연장시키기 위하여 수화겔을 도입할 수 있다. 상기 내부 기준 전해질 용액 (8)이 이동도가 유사한 KCl, NaCl, KNO<sub>3</sub> 및 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>으로 구성된 군에서 선택되는 염을 0.01 M ~ 3.0 M 포화 상태로 녹인 수용액에 1 ~ 15 중량 %의 친수성 고분자를 용해시킨 수화겔인 것을 사용한다. 상기 친수성 고분자는 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐 알코올, 폴리(메틸 메타크릴레이트), 아가 및 젤라틴으로 구성되는 군에서 하나 이상이 선택되는 것이 바람직하다.

<82> 상기한 액상의 내부 기준용액을 포함하는 재래식 기준전극은 내부 기준용액이 서로 다른 두 상을 원활히 연결시켜 줄뿐만 아니라 전극체 내에 고정체가 있어 전극막의 이탈을 막아주는 장점이 있다.

<83> 본 발명의 다공성 고분자 기준전극막을 포함하는 재래식 기준전극은 다공성 고분자가 활성화 시간을 단축시켜 줄뿐만 아니라, 내부 기준 전해질 용액이 미세하게 흘러나와 일정한 전위를 유지시켜 주는 역할을 할 수 있으므로 각 이온에 대해 보다 안정적이며, 장시간 동안 안정성이 유지되어 높은 신뢰도를 확인할 수 있다.

<84> 또한, 도 2b는 본 발명의 다공성 고분자 기준전극막을 포함하는 고체상 기준전극 (14)의 일예를 도시한 것으로서, 상기한 고체상 기준전극은 재래식 기준전극의 내부 기준 용액이 수화겔 층으로 대체되어 있다. 보다 상세하게는 기판(11); 상기 기판상에 형성된 절연필름층 (10); 물리적으로 격리되어 적층된 전극물질 (12); 다공성 고분자 기준전극막 (9)이 내부 기준 전해질 수화겔층 (13) 위에 완전히 코팅 건조하여 순차적으로 적층된 다공성 고분자 기준전극막을 포함하는 고체상 기준전극을 제공한다.

<85> 상기 내부 기준 전해질 수화겔층 (13)을 다공성 고분자 기준전극막 (9)을 덮어 형성함으로써 수화겔이 측정시료 용액에 유실되는 것을 방지하고, 상기 다공성 고분자 기준전극막 (9) 자체의 다공성 때문에 수화겔 층이 빠르게 수화되어 활성화 시간이 보다 단축되어 결과적으로 측정시간이 단축될 수 있다. 또한, 본 발명의 다공성 고분자 기준전극막 (9)을 포함하는 고체상 기준전극 (14)은 전극 표면에 고정체없이 노출되어 발생하는 접착력 문제를 다공성 고분자 기준전극막 (9)으로 내부 기준 전해질 수화겔층 (13)을 보호함으로써 기준전극막 자체의 접착력과 이에 더욱 포함되는 접착력 증진물 때문에 낮은 접착력이 극복되고 따라서 재현성과 수율이 향상될 수 있다.

<86> 따라서, 본 발명의 다공성 고분자 기준전극막 (9)을 포함하는 고체상 기준전극 (14)은 내부 기준용액 없이 소형화에 유리하여 다중센서의 개발이 용이하고, 대량생산이 가능하여 생산비 절감의 효과를 가져올 수 있으며, 감응부의 크기가 작아 분석시료의 양이 적게 필요하다는 등의 장점이 있다.

- <87> 상기 기판 (11)은 알루미나를 포함하는 세라믹 물질, 실리콘 물질 폴리(비닐 클로라이드), 폴리에스테르와 폴리카보네이트를 포함하는 고분자, 반도체형 기판으로 한다.
- <88> 또한, 상기 절연 필름층 (10)은 전극물질을 시료용액과 분리시키기 위해 가격이 저렴하고 형성이 용이하며, 수용액 중에서 절연성이 우수한 유전막(dielectric film)을 도입하였다.
- <89> 상기 전극물질 (12)은 이온 전도성물질인 은/염화은 또는 금속층 및 난용성 금속염층 등을 스크린 프린터법을 사용하여 고정한다.
- <90> 재래식 기준전극의 내부기준 전해질 용액과 같은 목적으로 사용되는 내부 기준 전해질 수화겔 층 (13)은 이동도가 유사한 KCl, NaCl, KNO<sub>3</sub> 및 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>으로 구성된 군에서 선택되는 염을 0.01 M ~ 3.0 M 포화 상태로 녹인 수용액에 1 ~ 15 중량 %의 친수성 고분자를 용해시켜 수화겔 층을 제조한다.
- <91> 상기 친수성 고분자는 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐 알코올, 폴리(메틸 메타크릴레이트), 아가 또는 젤라틴으로 구성되는 군에서 선택되는 것이 바람직하다.
- <92> 본 발명은 또한 다공성 고분자 기준전극막(9)을 포함하는 고체상 기준전극(14) 및 하나 이상의 이온 선택성 막전극을 작동전극으로 이루어진 다중 전위차 측정기를 제공한다.



- <93> 도 3은 본 발명의 다공성 고분자 기준전극막을 포함하는 고체상 기준전극 및 하나 이상의 이온 선택성 막 전극을 작동전극으로 이루어진 전위차 측정기에 사용되는 전극계의 일예를 도시한 것이다.
- <94> 보다 구체적으로는 고분자 기판 상에 상기의 다공성 고분자 기준전극막(9)을 포함하는 고체상 기준전극 (14)을 일측에 장착하고, 상기의 기준전극의 일렬의 방향으로 하나 이상의 이온 선택성 막전극을 작동전극으로 단일 칩상에 구성된 다중 이온센서로 가능한 전위차 측정기에 사용하는 전극계를 제작한다.
- <95> 본 발명의 다공성 고분자 기준전극막을 포함하는 고체상 기준전극은 혈액 및 수질내에 주요 이온종, 예를 들면 나트륨, 칼륨, 칼슘, 염화 및 수소 이온에 대해 넓은 범위의 농도에서 장기간 안정한 전위를 유지하며, 혼합 이온종이 포함되어 있는 검정용액, 혈청 및 전혈에 대해 안정한 전위를 유지하고, 활성화 시간이 수초 이내로 빠르며, 재현성과 수율이 더욱 향상되고, 작동전극으로 상기의 하나 이상의 이온선택성 막 전극을 사용하여 높은 신뢰도를 확인함으로써 소형화된 다중 전위차 측정기로 도입될 수 있다.
- <96> 이하 본 발명을 실시예에 의해 보다 상세히 설명한다.
- <97> 단, 하기 실시예는 본 발명의 내용을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

<98> <제제예 1> 세라믹 기판 상에 형성한 다공성 고분자 기준전극막의 조성에 따른 수율

<99> 다공성 고분자와 친유성 고분자의 비율을 변화시켜 다공성을 조절할 수 있고, 이에 제작된 기준전극막을 고체상 기준전극에 도입하여 수율을 알아보았다. 특히, 고체상 기준전극에 도입되는 다공성 고분자 기준전극막은 다공성 정도에 따라 성능이 차이가 나며, 이를 검증하기 위해 다공성 고분자와 다공성을 조절하는 친유성 고분자의 비율을 변화시켜 각각의 수율을 얻었다.

<100> 【표 1】

다공성 고분자 기준전극막의 조성에 따른 다공성의 조절과 수율

	기준전극막 1	기준전극막 2	기준전극막 3	기준전극막 4	기준전극막 5
개수	38	50	215	292	130
수율 (%)	74	86	87	77	68
기준전극막 1 : 다공성 고분자막 50 중량%, 친유성 고분자막 50 중량%					
기준전극막 2 : 다공성 고분자막 40 중량%, 친유성 고분자막 60 중량%					
기준전극막 3 : 다공성 고분자막 30 중량%, 친유성 고분자막 70 중량%					

<101> 상기 표 1에서 보는 바와 같이, 본 발명에 의한 다공성 고분자와 다공성을 조절하는 친유성 고분자로 이루어진 기준전극막은 대체로 수율이 높았으며, 특히 기준전극막 3의 수율이 가장 뛰어난 것으로 입증되었다.

<102> <실시에 1> 다공성 고분자 기준전극막을 포함하는 재래식 기준전극의 제작

<103> 내부기준 전해질 용액 (8)은 2 M KCl 수용액으로 제조하여 내부 전극 (2)에 채우고, 상기 재래식 기준전극에 도입되는 다공성 고분자 기준전극막 (9)은 다공성 고분자인 30 중량 % 셀룰로오즈 아세테이트와 70 중량 % 폴리우레탄을 THF 에

녹여 직경 22 mm인 유리링에 부어 하루동안 건조시켜 기준전극막을 제조하였으며, 성형된 기준전극막을 직경 5.5 mm의 크기로 잘라 필립스 전극 몸체 (7)에 장착하여 다공성 고분자 기준전극막 (9)을 포함하는 재래식 기준전극 (7)을 제조하였다. (도 2a)

<104> <실시에 2> 다공성 고분자 기준전극막을 포함하는 고체상 기준전극의 제작

<105> 재래식 기준전극의 내부 기준 전해질 용액의 역할을 하는 내부 기준 전해질 수화겔층 (13)은 3 M KCl 수용액에 6 중량 %의 폴리비닐피롤리돈을 용해시켜 제조하였다. 다공성 고분자 기준전극막 (9)은 상기 실시예 1의 동일한 방법으로 제조하였고, 접착력을 보다 향상시키기 위해 N-[3-(트리메톡시실릴)프로필]에틸렌디아민을 0.001 ~ 1.0 중량 % 더욱 포함시켜 다공성 고분자 기준전극막을 제조하였다.

<106> 알루미나 기판 (11) 위에 통상의 스크린 프린터 방법으로 은 페이스트를 이용하여 작동전극 및 기준전극의 전극물질 (12)을 형성하였다. 상기 작동전극 금속층 및 기준전극 금속층 사이에 스크린 프린터법으로 절연필름층 (10)을 형성하고, 금속층으로 이루어진 전극물질층 및 절연필름층이 형성된 알루미나 기판을 1 M의 염화철 ( $\text{FeCl}_3$ ) 용액에 약 2 분간 침지하여 금속층상에 염화은 난용성 금속염 층을 형성하고, 상기 제조된 다공성 고분자 기준전극막(9)의 조성액을 수화겔 층 (13) 위에 코팅하여 실온에서 24 시간 건조하여 다공성 고분자 기준전극막을 포함한 고체상 기준전극을 제조하였다. (도 2b)

- <107> <실시예 3> 다공성 고분자 기준전극막을 포함하는 고체상 기준전극으로 구비된 다중 전위차 측정기에 사용되는 전극계의 제작
- <108> 상기 실시예 2에서 제작된 다공성 고분자 기준전극막을 포함하는 고체상 기준전극을 고분자 기판 일측에 장착하였고, 기준전극과 일렬의 방향으로  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  및  $\text{H}^+$ 의 하나 이상의 이온 선택성 막 전극을 작동전극으로 단일 칩상에 구비된 다중 이온센서로 가능한 전위차 측정기에 사용되는 전극계를 제작하였다 . (도 3)
- <109> 이하, 본 발명의 다공성 고분자 기준전극막을 포함하는 재래식 기준전극 및 고체상 기준전극의 특성을 실험하였다.
- <110> <실험예 1> 다공성 고분자 기준전극막을 포함하는 재래식 기준전극의 각 이온종에 대한 안정성
- <111> 상기 실시예 1 에서 제작된 다공성 고분자 기준전극막을 포함하는 재래식 기준전극의 각 이온종에 대한 안정성을 알아보기 위하여 하기 실험을 실시하였다.
- <112> 작동전극과 기준전극 간의 전위차 값은 트리스(하이드록시메틸)아미노메탄 (tris (hydroxymethyl)aminomethane, Tris) 완충용액 pH 7.4에서 통상적인 고-임피던스 입력 16-채널 A/D 컨버터가 장착된 전위차 측정기를 이용하여 측정하였다.

- <113> 전극계는 기준전극으로 염다리가 형성된 종래의 오라이온 이중계면 슬리브형 기준전극을 사용하고, 작동전극으로 실시예 1에서 제작된 다공성 고분자 기준전극막을 포함한 재래식 기준전극으로 사용하였다.
- <114> 도 4a에 보이는 바와 같이, 상기 본 발명의 다공성 고분자 기준전극막을 포함하는 재래식 기준전극은 300 mM 나트륨 ( $\text{Na}^+$ ), 100 mM 칼륨 ( $\text{K}^+$ ), 100 mM 칼슘 ( $\text{Ca}^{2+}$ ), 100 mM 살리실레이트 ( $\text{Sal}^-$ ), 300 mM 염화 ( $\text{Cl}^-$ ) 이온에 대해서 안정성을 보였다.
- <115> 또한, 도 4b는 본 발명의 다공성 고분자 기준전극막을 포함하는 재래식 기준전극의 pH에 대한 안정성을 알아보기 위해 11.4 mM 붕산, 6.7 mM 구연산 및 10 mM  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 를 바탕전해질 용액으로 사용하고, NaOH를 측정 용액으로 사용하여 실험한 결과, 넓은 범위인 pH 3 ~ pH 12 영역에서 수소 ( $\text{H}^+$ ) 이온에 대해 안정성을 보였다.
- <116> <실험예 2> 다공성 고분자 기준전극막을 포함하는 재래식 기준전극의 각 이온종에 대한 시간에 따른 안정성
- <117> 본 실험은 상기 실시예 1에서 제작된 다공성 고분자 기준전극막을 포함하는 재래식 기준전극의 시간에 따른 안정성을 알아보기 위하여 하기 실험을 실시하였다.

- <118> 상기 실시예 1에서 제작된 다공성 고분자 기준전극막을 포함하는 재래식 기준전극을 상기 실험예 1과 동일한 방법을 이용하여 157 일 동안 실온 및 수용액 상에서 보관하여 실시하였다.
- <119> 도 5a는 상기 재래식 기준전극이 157 일 경과 이후에도 각 이온종에 대해서 동일한 안정성을 보였고, 도 5b는 상기 실험예 1에서의 상기 재래식 기준전극막의 pH 에 대한 안정성을 알아보기 위한 동일한 조건하에서 실험한 결과, 157 일 경과 이후에도 넓은 범위 pH 3 ~ pH 12 영역에서 수소 ( $H^+$ ) 이온에 대한 안정성을 보였다.
- <120> <실험예 3> 다공성 고분자 기준전극막을 포함하는 고체상 기준전극의 활성화 시간과 시간에 따른 안정성
- <121> 본 실험은 상기 실시예 2에서 제작된 다공성 고분자 기준전극막을 포함하는 고체상 기준전극의 활성화 시간 및 장시간 동안의 안정성을 실험하기 위하여 하기 와 같이 실시하였다.
- <122> 전극계는 작동전극으로 상기 실시예 2에서 제작된 고체상 기준전극을 사용하는 것을 제외하고는 실험예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.
- <123> 도 6a는 상기 실시예 2에서 제작된 고체상 기준전극의 활성화 시간을 나타낸 그래프로서, 100초 이내에 활성화 시간이 안정되었고, 도 6b는 동일한 결과를 장시간 동안 ( $\geq 5$ 시간) 안정성이 유지됨을 관찰하였다.

<124> 이러한 결과로부터 다공성 고분자에 다공성을 조절하고, 접착력을 증진시키는 친유성 고분자를 첨가함으로써 형성된 다공성 고분자 기준전극막은 수화겔 층의 염이 급속하게 확산되는 것을 막아주며, 접착력이 크게 강화되어 수 시간 이상 다공성 고분자 기준전극막의 전위가 안정됨을 확인하였다.

<125> <실험예 4> 다공성 고분자 기준전극막을 포함하는 고체상 기준전극의 각 이온종에 대한 안정성

<126> 상기 실시예 2에서 제작된 다공성 고분자 기준전극막을 포함하는 고체상 기준전극의 각 이온종에 대한 안정성을 알아보기 위하여 하기 실험을 실시하였다.

<127> 작동전극과 기준전극 간의 전위차 값은 상기 실험예 1 과 같은 방법으로 측정하였고, 작동전극으로는 실시예 2에서 제작된 고체상 기준전극을 사용하였다.

<128> 도 7a의 결과 상기 실시예 2에서 제작된 고체상 기준전극은 300 mM 나트륨 ( $\text{Na}^+$ ), 100 mM 칼륨 ( $\text{K}^+$ ), 100 mM 칼슘 ( $\text{Ca}^{2+}$ ), 100 mM 살리실레이트 ( $\text{Sal}^-$ ), 300 mM 염화 ( $\text{Cl}^-$ ) 이온에 대해서 안정성을 보였으며, 도 7b는 실시예 2에서 제작된 고체상 기준전극의 pH 에 대한 안정성을 알아보기 위해 11.4 mM 붕산, 6.7 mM 구연산 및 10 mM  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 를 바탕전해질 용액으로 사용하여 NaOH를 측정용액으로 측정한 결과, 넓은 범위 pH 3 ~ pH 12 영역에서 수소 ( $\text{H}^+$ ) 이온에 대해 안정성을 보였다.

<129> <실험예 5> 다공성 고분자 기준전극막을 포함하는 고체상 기준전극의 검정용액, 혈청 및 전혈에 대한 안정성

<130> 본 실험은 실시예 2에서 제작된 다공성 고분자 기준전극막을 포함하는 고체상 기준전극의 검정용액, 혈청 및 전혈에 대한 안정성을 알아보기 위하여 하기와 같이 실시하였다.

<131> 전극계는 작동전극으로 상기 실시예 2에서 제작된 고체상 기준전극을 사용하는 것을 제외하고는 실험예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

<132> 도 8에서 보는 바와 같이, 본 발명의 다공성 고분자 기준전극막을 포함하는 고체상 기준전극이 각각 시료에 대한 안정성을 나타내었다.

<133> 검정용액의 시료로 ALKO사의 제품 (Cat. No. A701-001, A701-002, A701-003)을 사용하여 이온의 농도를 이미 결정하였고, 혈청시료는 NISSUI사의 제품을 사용하였고, 전혈을 사용하였다. 각 검정용액 중에 포함되어 있는 이온종의 표준값과, 혈청 시료와 전혈의 각 이온종 농도는 NOVA 혈액 분석기기 (모델명 Stat Profile Ultra M)로 측정한 값을 아래의 표 2에 나타내었다.

<134> 【표 2】

각 시료에 포함되어 있는 이온종 농도

	검정용액 1	검정용액 2	검정용액 3	혈청	전혈
	시료 표준값			NOVA 측정값	
나트륨이온(mM)	117	140	162	140	143
칼륨이온 (mM)	2.1	4.4	7.1	4.6	4
칼슘이온 (mM)	1.91	1.11	0.63	1.04	1.26
염소이온 (mM)	86	103	132	100	132
수소이온 (pH)	7.15	7.40	7.61	7.65	7.31



<135>       상기 표 2에서 결과에 따르면, 혼합 이온종이 포함되어 있는 검정용액, 혈청 및 전혈에 포함되어 있는 여러 이온종과 단백질에 대해 안정한 전위를 유지하였다.

<136> <실험예 6> 다공성 고분자 기준전극막을 포함하는 고체상 기준전극이 구비된 고체상 전위차 측정기에 사용되는 전극계의 성능 비교

<137>       상기 실시예 3에서 제작된 다공성 고분자 기준전극막을 포함하는 고체상 기준전극이 기준전극으로 구비되거나 염다리가 형성된 종래의 오라이온 이중계면 슬리브형 기준전극을 기준전극으로 구비된 고체상 전위차 측정기에 사용되는 전극계의 성능을 비교하기 위하여 하기와 같은 실험을 하였다. 작동전극으로는  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  및  $\text{H}^+$ 의 이온 선택성 막전극 중 하나 이상의 이온 선택성 막전극을 사용하였다.

<138>       이때, 도 9a 및 도 9b는 작동전극으로 나트륨 이온 선택성 전극을 사용한 결과이며, 도 10a 및 도 10b는 칼륨 이온 선택성 전극, 도 11a 및 도 11b는 칼슘 이온 선택성 전극, 도 12a 및 도 12b는 염화 이온 선택성 전극, 도 13은 수소 이온 선택성 전극에 대한 동적 감응 그래프 및 검정곡선으로 나타내었다.

<139>       본 발명의 다공성 고분자 기준전극막을 포함한 고체상 기준전극이 구비된 전위차 측정기의 결과는 (A)로 표시하였고, 염다리가 형성된 종래의 오라이온 이중계면 슬리브형 기준전극이 구비된 전위차 측정기의 결과는 (B)로 표시하였다.

<140> 도 9a에서 도 13까지 볼 수 있듯이, 작동전극의 각 이온종에 대한 측정 결과가 본 발명의 다공성 고분자 기준전극막을 포함한 고체상 기준전극이 구비된 전위차 측정기 또는 염다리가 형성된 종래의 오라이온 이중계면 슬리브형 기준전극이 구비된 전위차 측정기의 결과가 일치함을 볼 수 있었고, 각 작동전극의 검정곡선은 이론적인 감응 기울기를 유지하였으며, 임상학적 농도범위를 포함하는 영역이나, 보다 넓은 범위에서 직선성을 나타냈다.

<141> <실험예 7> 고분자 기판에 고체상 기준전극이 구비된 다중 고체상 전위차 측정기에 사용되는 전극계의 응용

<142> 상기 실험예 6의 동일한 방법을 이용하여 상기 실시예 3에서 제작된 다공성 고분자 기준전극막을 포함하는 고체상 기준전극이 구비된 고체상 전위차 측정기에 사용되는 전극계의 성능을 알아보기 위하여 하기 실험하였다.

<143> 본 실험에서 사용된 다공성 고분자 기준전극막을 포함하는 고체상 기준전극은 알루미늄 기판 대신 고분자 기판으로 사용한 것을 제외하고 동일한 방법으로 제작되었다.

<144> 도 14a 및 도 14b는 나트륨 이온 선택성 전극에 대한 동적 감응 그래프 및 검정곡선으로 나타낸 것으로, 실험 결과에서 볼 수 있듯이, 작동전극의 나트륨 이온종에 대한 측정 결과가 본 발명의 다공성 고분자 기준전극막을 포함한 고체상 기준전극이 구비된 전위차 측정기 및 염다리가 형성된 종래의 오라이온 이중

계면 슬리브형 기준전극이 구비된 전위차 측정기의 결과가 일치함을 볼 수 있었다.

<145> 따라서, 본 발명의 다공성 고분자 기준전극막을 포함하는 재래식 기준전극 및 고체상 기준전극은 혈액 및 수질내에 주요 이온종, 예를 들면  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  및  $\text{H}^+$ 에 대해 넓은 범위의 농도에서 장기간 안정한 전위를 유지하며, 혼합 이온종과 단백질을 포함하는 검정용액, 혈청 및 전혈에 대해 안정한 전위를 유지하고, 활성화 시간이 수초 이내로 빠르며, 재현성과 수율이 더욱 향상되는 결과를 얻었고, 나아가 본 발명의 다공성 고분자 기준전극막을 포함하는 고체상 기준전극이 기준전극으로 장착되고,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  및  $\text{H}^+$ 의 하나 이상의 이온 선택성 막전극을 작동전극으로 이루어진 전위차 측정기는 염다리가 형성된 종래의 오라이온 이중계면 슬리브형 기준전극을 사용할 경우와 비교하여 신뢰도 높은 결과를 얻었으므로 소형화된 다중 이온센서가 가능한 전위차 측정기로 도입될 수 있다.

#### 【발명의 효과】

<146> 본 발명은 다공성 고분자 및 친유성 고분자를 포함하는 다공성 고분자 기준전극막에 관한 것으로, 선택적으로 접착력 증진물질을 추가로 포함할 수 있으며, 상기 다공성 고분자 기준전극막을 포함하는 기준전극은 활성화 시간이 단축되어 측정 시간이 단축되고, 우수한 접착력으로 기준전극의 보관수명 및 사용수명이

연장되고, 재현성과 수율이 보다 뛰어나며, 혼합 이온종과 단백질을 포함하는 혈청 및 전혈에 대해 안정함을 나타냄으로써 높은 신뢰도를 나타내었으며, 본 발명의 기준전극과 다양한 이온 선택성 막전극을 작동전극으로 이루어지는 소형화된 다중 전위차 측정기를 제조할 수 있으며 임상분석, 환경분석, 식품분석, 및 공업 시료분석 등의 여러 분야에 유용하게 사용될 수 있다.

**【특허청구범위】****【청구항 1】**

다공성 고분자 및 상기 다공성 고분자의 다공성을 조절하고 접착력을 증진시키는 친유성 고분자를 포함하는 다공성 고분자 기준전극막.

**【청구항 2】**

제 1 항에 있어서, 상기 다공성 고분자가 셀룰로오즈 아세테이트, 셀룰로오즈 아세테이트 부틸레이트, 셀룰로오즈 트리아세테이트 및 나이트로 셀룰로오즈로 구성되는 군에서 하나 또는 그 이상인 것을 특징으로 하는 다공성 고분자 기준전극막.

**【청구항 3】**

제 1 항에 있어서, 상기 친유성 고분자가 실리콘 고무, 폴리(비닐 클로라이드), 폴리우레탄 및 폴리(비닐 클로라이드) 카르복실레이티드 또는 폴리(비닐 클로라이드) 비닐 아세테이트 비닐 알코올을 포함하는 코폴리머로 구성되는 군에서 선택되는 하나 또는 그 이상인 것을 특징으로 하는 다공성 고분자 기준전극막.

**【청구항 4】**

제 1 항에 있어서, 상기 다공성 고분자 5 ~ 70 중량 % 및 친유성 고분자 30 ~ 95 중량 % 을 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 고분자 기준전극막.

**【청구항 5】**

제 4 항에 있어서, 상기 다공성 고분자 10 ~ 50 중량 % 및 친유성 고분자 50 ~ 90 중량 % 를 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 고분자 기준전극막.

**【청구항 6】**

제 1 항에 있어서, 상기 기준전극막의 조성에 대해 0.001 ~ 1.0 중량 %의 접착력 증진 물질을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 고분자 기준전극막.

**【청구항 7】**

제 6 항에 있어서, 상기 접착력 증진 물질은 희석시킨 사염화규소 ( $\text{SiCl}_4$ ), 아미노프로필트리에톡시 실란, N-[3-(트리메톡시실릴)프로필]에틸렌디아민, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시 실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시 실란, N-(2-(비닐벤질아미노)-에틸)-3-아미노프로필트리메톡시 실란, 3-글리시드옥시프로필트리메톡시 실란, 메틸트리메톡시 실란 및 페닐트리메톡시 실란

으로 구성된 반응성이 큰 규소 화합물 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 다공성 고분자 기준전극막.

**【청구항 8】**

제 1 항의 다공성 고분자 기준전극막을 포함하는 재래식 기준전극.

**【청구항 9】**

제 8 항에 있어서, 상기 재래식 기준전극이 전극 몸체 (7); 이온 전도성물질인 은/염화은 내부 기준전극 (2); 기준전극용 내부 기준 전해질 용액 (8)이 기준전극 내부로 구성되고 다공성 고분자 기준전극막 (9)을 기준전극의 일단에 포함하는 재래식 기준전극.

**【청구항 10】**

제 8 항에 있어서, 상기 내부 기준 전해질 용액 (8)이 이동도가 유사한 KCl, NaCl, KNO<sub>3</sub> 및 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 으로 구성되는 군에서 선택되는 염의 수용액인 것을 특징으로 하는 재래식 기준전극.

**【청구항 11】**

제 8 항에 있어서, 상기 내부 기준 전해질 용액 (8)이 이동도가 유사한 KCl, NaCl, KNO<sub>3</sub> 및 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>으로 구성된 군에서 선택되는 염을 0.01 M ~ 3.0 M

포화 상태로 녹인 수용액에 1 ~ 15 중량 %의 친수성 고분자를 용해시킨 수화겔인 것을 특징으로 하는 재래식 기준전극.

【청구항 12】

제 11 항에 있어서, 친수성 고분자는 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐 알코올, 폴리(메틸 메타크릴레이트), 아가 또는 젤라틴으로 구성되는 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 재래식 기준전극.

【청구항 13】

제 1 항의 다공성 고분자 기준전극막 (9)을 포함하는 고체상 기준전극.

【청구항 14】

제 13 항에 있어서, 상기 고체상 기준전극이 기판 (11); 상기 기판상에 형성된 절연필름층 (10); 물리적으로 격리되어 적층된 전극물질 (12); 내부 기준 전해질 수화겔층 (13) 및 다공성 고분자 기준전극막 (9)이 순차적으로 적층되어 형성되는 것을 특징으로 하는 고체상 기준전극.



**【청구항 15】**

제 13 항에 있어서, 상기 기판 (11)이 알루미나를 포함하는 세라믹 물질, 실리콘 물질 폴리(비닐 클로라이드), 폴리에스테르와 폴리카보네이트를 포함하는 고분자 물질 또는 반도체형 기판인 것을 특징으로 하는 고체상 기준전극.

**【청구항 16】**

제 13 항에 있어서, 상기 내부 기준 전해질 수화겔층 (13)은 이동도가 유사한 KCl, NaCl, KNO<sub>3</sub> 및 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>으로 구성된 군에서 선택되는 염을 0.01 M ~ 3.0 M 포화 상태로 녹인 수용액에 1 ~ 15 중량 %의 친수성 고분자를 용해시킨 수화겔인 것을 특징으로 하는 고체상 기준전극.

**【청구항 17】**

제 16 항에 있어서, 상기 친수성 고분자는 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐 알코올, 폴리(메틸 메타크릴레이트), 아가 또는 젤라틴으로 구성되는 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 고체상 기준전극.

**【청구항 18】**

제 1 항의 다공성 고분자 기준전극막을 포함하는 고체상 기준전극과 하나 이상의 이온 선택성 막 전극을 작동전극으로 이루어진 전위차 측정기.

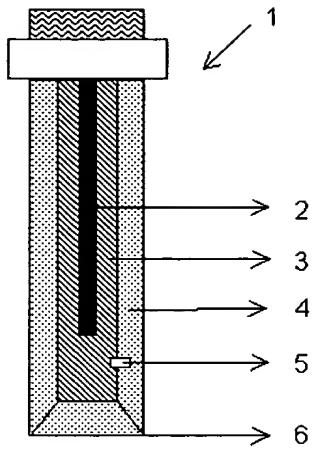


1020010033085

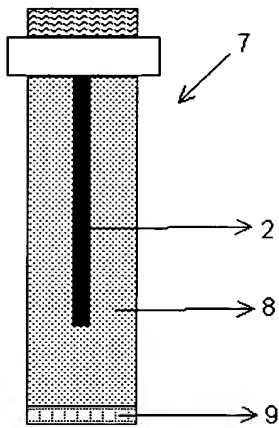
출력 일자: 2001/8/10

【도면】

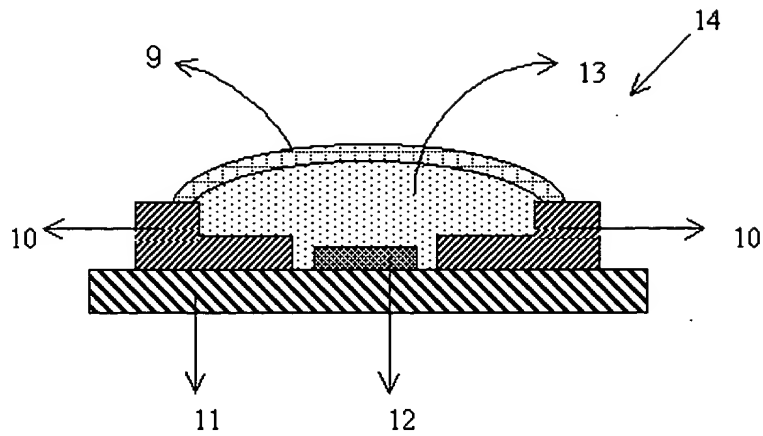
【도 1】



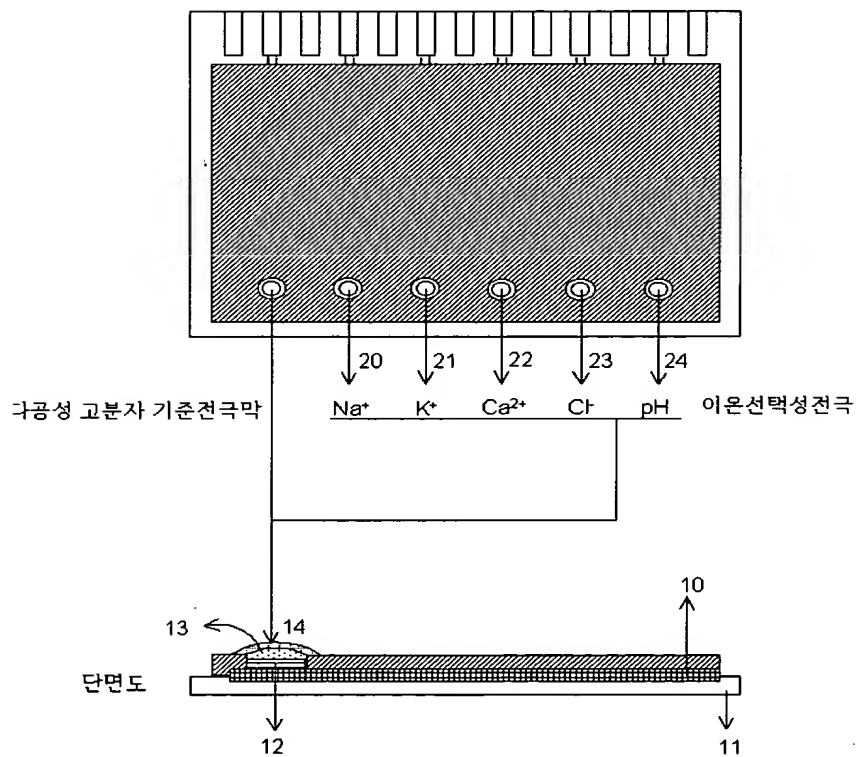
【도 2a】



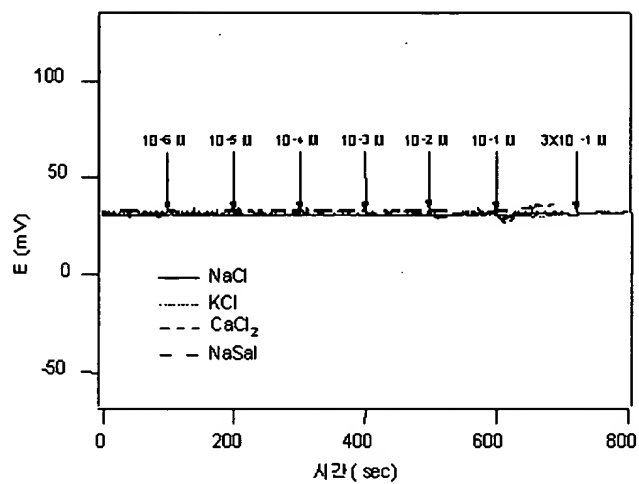
【도 2b】



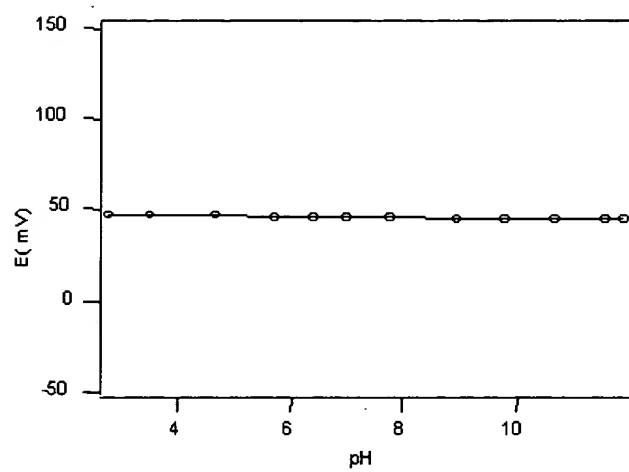
【도 3】



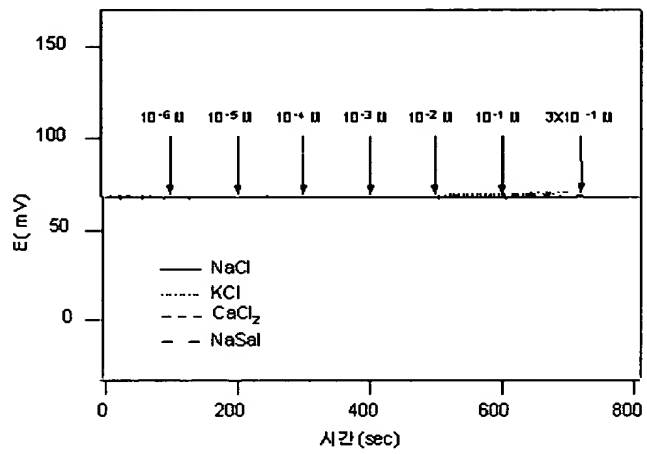
【도 4a】



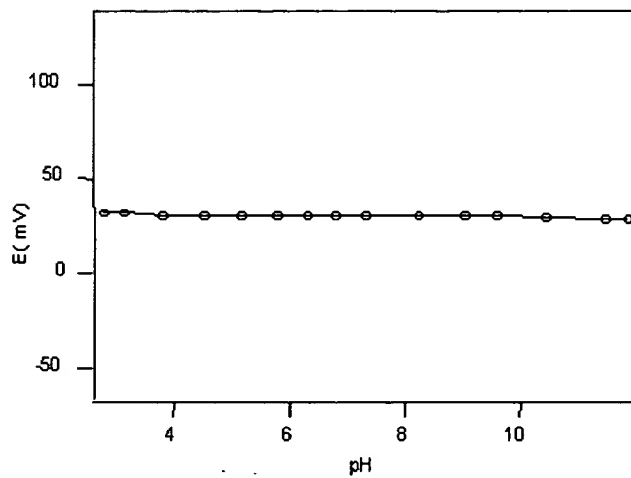
【도 4b】



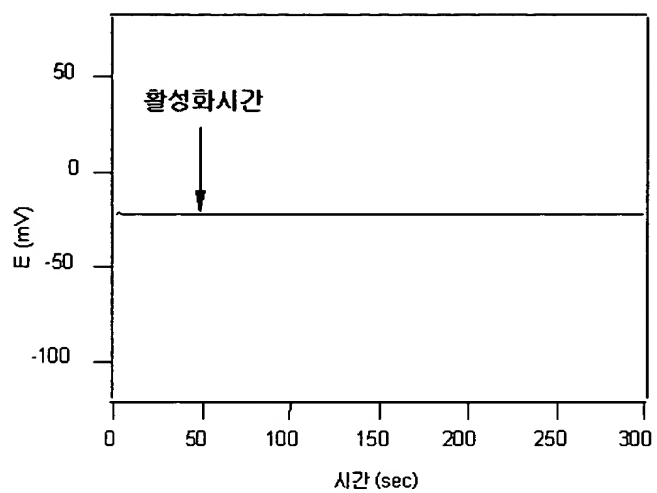
【도 5a】



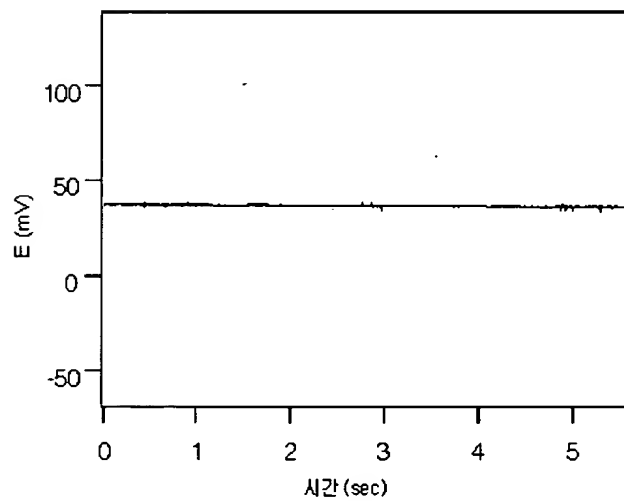
【도 5b】



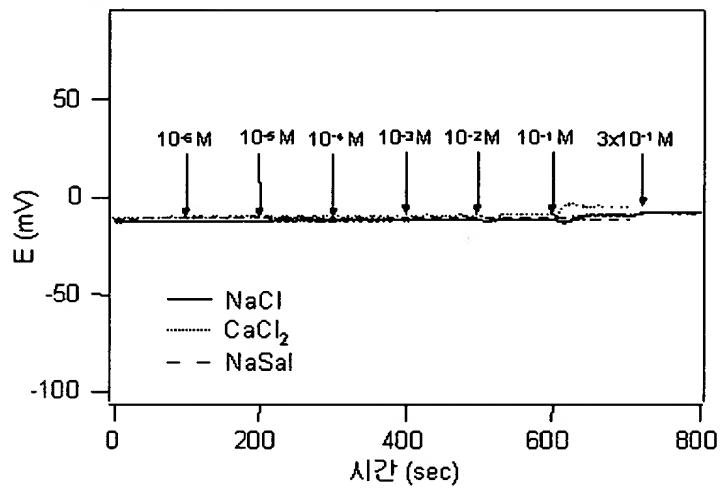
【도 6a】



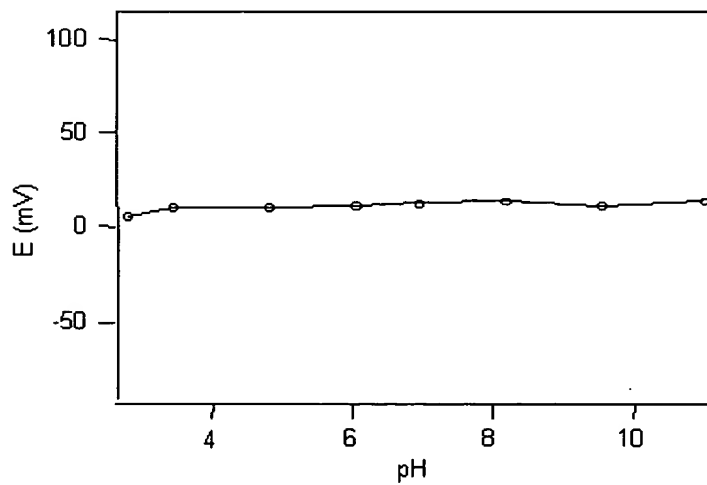
【도 6b】



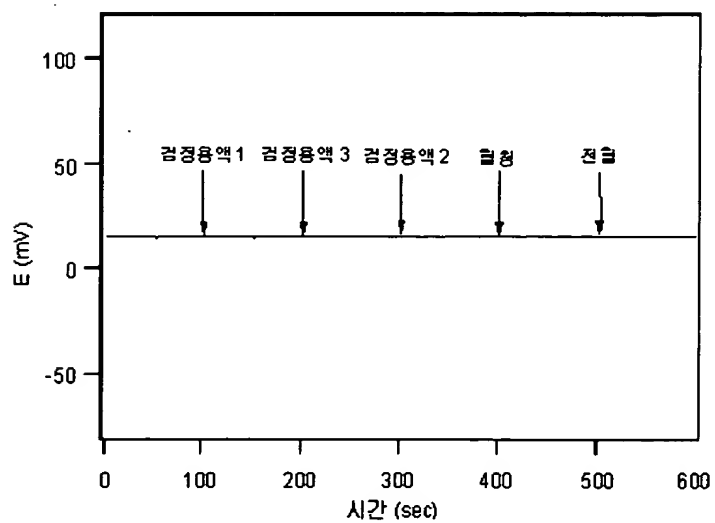
【도 7a】



【도 7b】

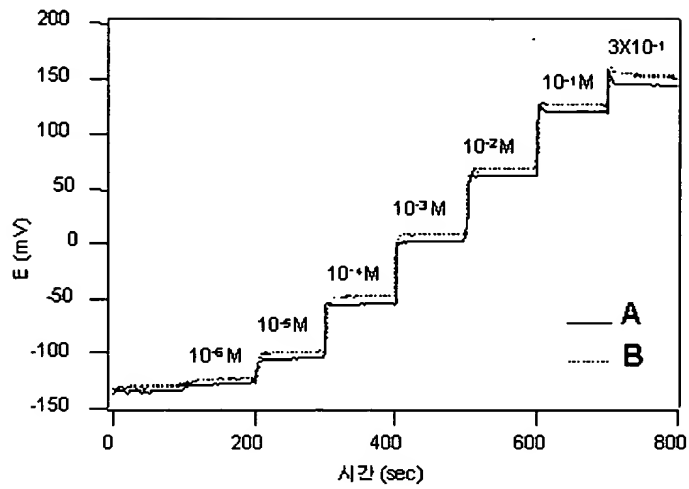


【도 8】

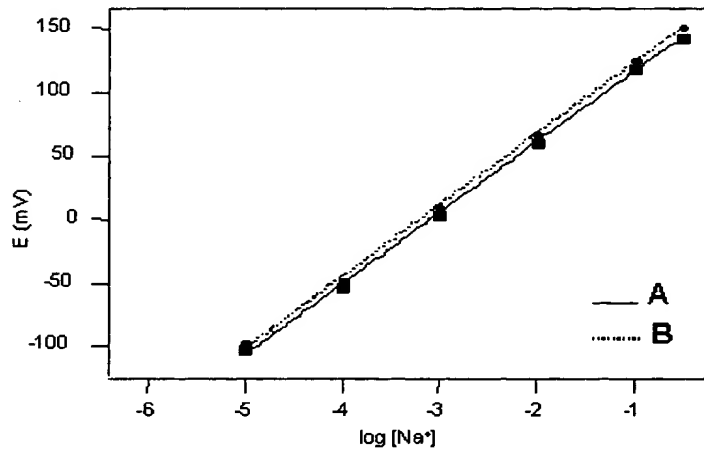




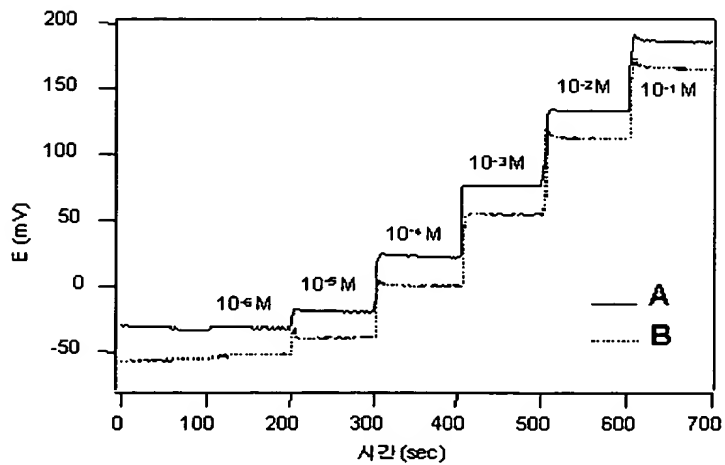
【도 9a】



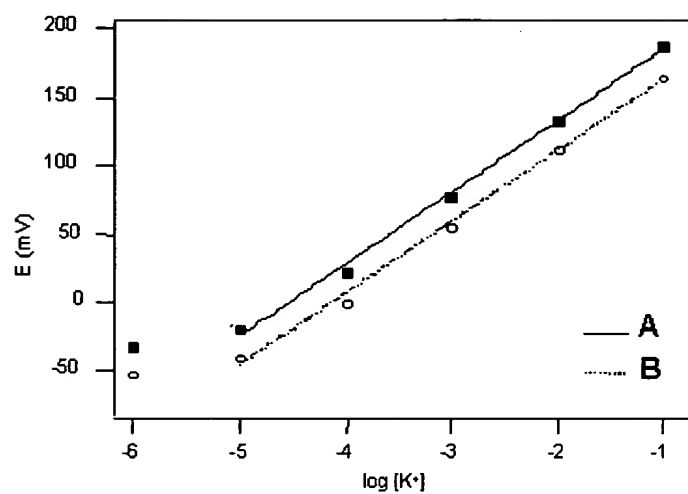
【도 9b】



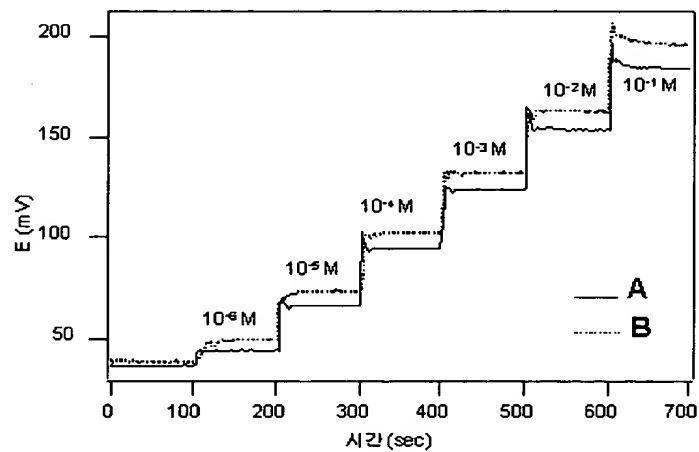
【도 10a】



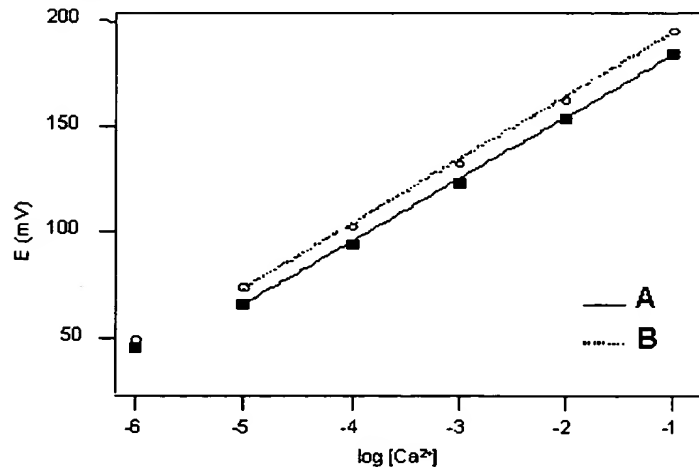
【도 10b】



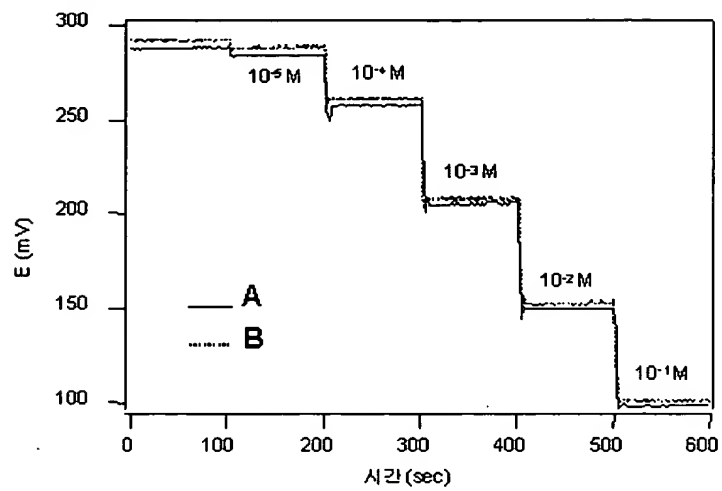
【도 11a】



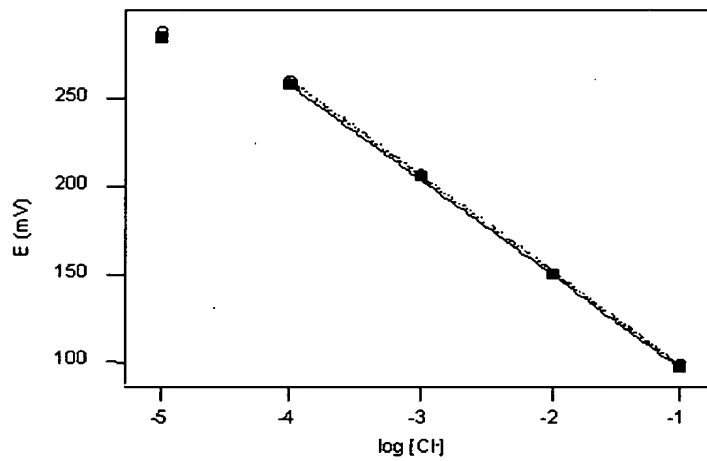
【도 11b】



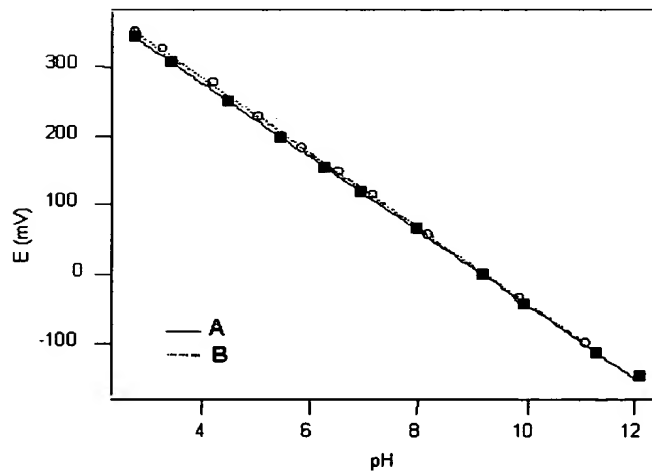
【도 12a】



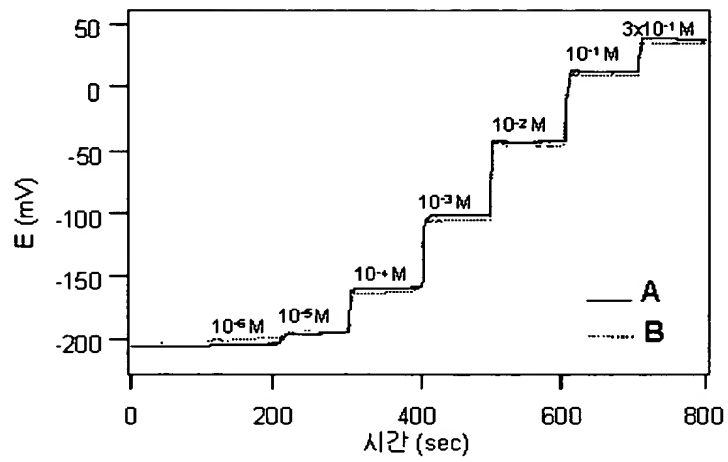
【도 12b】



【도 13】



【도 14a】



【도 14b】

